

С 717702-1

ХАЙРУТДИНОВ АРТУР РИНАТОВИЧ

**МОДИФИЦИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ АМИДОВ ДЛЯ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2000

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете на кафедре технологии синтетического каучука

Научный руководитель:

доктор химических наук
И.М.Давлетбаева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор Косточко А.В.

доктор химических наук,
профессор Абдрахманова Л.А.

Ведущая организация:

Институт высокомолекулярных
соединений РАН

Защита состоится «15» ноября 2000 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д063.37.01 в Казанском
государственном технологическом университете по адресу: 420015, г.Казань,
ул.К.Маркса, д.68.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан «11» октября 2000 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947706

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат технических наук, доцент

Н.А.Охотина

В последнее время интерес к химической модификации полимерных композиций возрос в связи с уменьшением некоторых природных ресурсов, например, нефти и необходимости защиты окружающей среды. Проблема же модификации химической структуры синтетического каучука (СК) возникла практически сразу после получения первого промышленного аналога натурального каучука (НК). Причиной тому явились более высокие физико-механические свойства НК, связанные с его большей когезионной прочностью. Последнее обусловлено наличием в составе НК остатков растительных полипептидов, основным структурным звеном которых является пептидная группа, сходная по химическому строению с амидной. Способность пептидной группы образовывать лабильные водородные связи определяет по общепринятому мнению и повышенную клейкость НК. Приближения свойств СК к свойствам НК возможно путем использования модификаторов, содержащих полярные группы.

Актуальность работы. Один из способов направленного изменения физико-механических свойств полимеров, преобразования их надмолекулярной структуры и придания им новых специфических свойств заключается в использовании малых количеств модификаторов. Создание эффективных модифицирующих систем возможно лишь на базе детального исследования механизма действия модификаторов, изучения взаимосвязи между их структурой, реакционной способностью и свойствами конечных полимерных композиций. Одним из важных направлений в этой области является получение модификаторов, содержащих в своем составе полярные группы или способных к усилению взаимодействия электронодонорных групп входящих в состав макромолекул. Понимание важной, а иногда и определяющей роли межмолекулярных взаимодействий в процессах образования полимеров не вызывает в настоящее время сомнений, а создание и совершенствование модификаторов, усиливающих эти взаимодействия является актуальной проблемой.

В связи с этим целью настоящей работы является синтез и исследование модифицирующих систем на основе координационных соединений Co(II) и Mn(II) с некоторыми амидами для полимерных композиций.

Поставленная цель определяет основные задачи теоретических и экспериментальных исследований, такие как: установление реакционных условий получения металлкоординированных модификаторов, изучение строения этих соединений, исследование комплекса свойств модифицированных полимеров и принципа взаимодействия макромолекулярных цепей с координирующими центрами.

Научная новизна работы. Установлена способность полиядерных комплексов на основе хлоридов Co(II) , Mn(II) и моноэтаноламина оказывать структурирующее действие на модификаторы полимерных композиций за счет координационного связывания их по амидным группам. На основе комплексов

CoCl_2 с моноэтаноламином и ϵ -капролактамом впервые обнаружены координационные соединения, проявляющие жидкокристаллические свойства. Установлен механизм повышения когезионной прочности макроцепей в полимерных композитах, реализуемый за счет использования микроколичеств металлокомплексных жидкокристаллических систем.

Практическая значимость результатов работы состоит в ее направленности на разработку эффективных способов улучшения свойств полимерных композиций.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VIII Межд. конф. молодых ученых, Казань, 1996 г.; VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Черногоровка, 1997; VI Российской научно-практической конференции резинщиков, Москва, 1999; Итоговой научной сессии Казанского государственного технологического университета, Казань, 2000.

Объем и структура работы

Общий объем диссертации составляет 132 страницы, включая 20 таблиц, 57 рисунков и список используемой литературы из 87 наименований.

Во введении обоснована актуальность и определена цель работы, сформулированы основные решаемые задачи и приведены результаты, выносимые на защиту.

В первой главе изложен обзор литературы. На основании проведенного анализа показана научная новизна и актуальность работы.

Во второй главе представлены основные объекты исследования и экспериментальные методы, использованные в настоящей диссертации. Для получения металлокомплексных модифицирующих добавок использовали моноэтаноламин, хлориды переходных металлов, акриламид, 2,4-толуилنديзизоцианат и ϵ -капролактам. Исходные вещества подвергали очистке согласно описанным в литературе методам. Резиновые смеси готовили согласно общепринятым в резиновой промышленности методам приготовления резиновых смесей и используемым рецептурам. Для получения полиуретанов использовали полибутиленгликольадипинат, 1,4 - бутандиол и 4,4' - дифенилметандиизоцианат. В работе были использованы следующие методы исследования: масс-, электронная и ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и электрофизические методы исследования.

В третьей главе представлены результаты исследований и проведено их обсуждение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

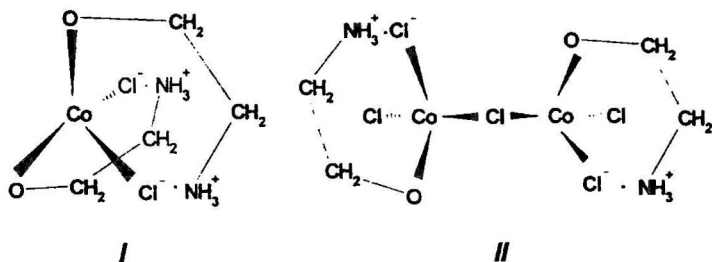
В предыдущих работах была установлена способность ряда координационных соединений, получаемых на основе хлоридов переходных металлов как устойчивой степени окисления (Co(II) , Mn(II)), так и переменной

Казанский гос. университет
И. И. Лебедевского
Казанского гос. университета

валентности (Cu(II) и V(III)) вызывать структурную организацию полимеров, содержащих электронодонорные группы. До настоящего момента в качестве объектов для взаимодействия с металлокомплексами использовались в основном ароматические диизоцианаты и уретанообразующие системы на их основе.

Природу исходных компонентов, формирующих металлокомплексные модифицирующие системы условно можно разделить на два типа. В первом случае в качестве координирующих центров использовались хлориды 3d-металлов переменной валентности (Cu(II), Fe(III), V(III), Cr(III)), а в качестве лигандов — N',N'-диэтилгидроксиламин (ДЭГА) и полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ). Взаимодействие сопровождалось редокс-процессом, а продуктами реакции являлись полиядерные комплексы, в которых 3d-ионы существовали в двух степенях окисления. Образующаяся реакционноспособная система оказывала структурирующее действие на полиуретановую матрицу, усиливала ее физико-механические свойства и приводила к значительному (на 4-5 порядков) увеличению электропроводности. Было показано, что структурирующий эффект в уретанобразующей системе проявляется при низком содержании хлоридов металла (0,1-1%).

Во втором случае исходными компонентами для получения металлокомплексного модификатора служили хлориды Co(II) , Mn(II) и моноэтаноламин (МЭА). Было установлено, что процесс взаимодействия CoCl_2 с МЭА завершается образованием смеси моно-, би- и полиядерных комплексов кобальта тетраэдрической конфигурации особенности строения которых приведены ниже:



Способность соединений I и II координационно связываться с амидной составляющей уретановой группы и приводить, таким образом, к структурному упорядочиванию макромолекул, была использована для достижения поставленной в диссертационной работе цели. В результате были получены и исследованы комплексные соединения на основе системы CoCl_2 -МЭА и некоторых низкомолекулярных амидов:

— было исследовано влияние металлокомплексного связывания промышленно выпускаемого блокированного ϵ -капролактамом 2,4-толуилдидиизоцианата на его модифицирующее действие;

—получены и исследованы модифицирующие свойства координационно-связанных аддуктов акриламида и 2,4-толуилендиизоцианата;
—обнаружена способность системы $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$ -МЭА координационно связывать молекулы ϵ -капролактама с последующим формированием комплексного соединения, проявляющего жидкокристаллические свойства; изучена модифицирующая активность этой системы.

3.1. Система блокированный ϵ -капролактамом 2,4-толуилендиизоцианат (БКТ)— хлориды Co(II) (Mn(II)) — моноэтаноламин

Известен продукт “БКТ-активатор”, представляющий собой блокированный ϵ -капролактамом 2,4-толуилендиизоцианат (БКТ). При нагревании в температурном интервале 150-180°C БКТ способен к термической диссоциации до исходных ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ). Использование БКТ предназначено для замены свободного диизоцианата как промотора адгезии к непропитанному текстильному корду, а также в качестве замедлителя подвулканизации резиновых смесей и заменителя антистарителей. Тем не менее, предполагаемое модифицирующее действие блокированных ϵ -капролактамом диизоцианатов не проявляется в полной мере. Это обусловлено прежде всего тем, что температура активации процесса диссоциации БКТ, как правило выше, чем температура вулканизации резиновых смесей.

Возможность использования металлокомплексов (МК) на основе системы $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$ -МЭА для усиления модифицирующих свойств БКТ была обусловлена установленной активностью МК в реакциях с изоцианатными группами и обозначенной выше способностью их к координационному связыванию амидных групп.

Методами электронной, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа (ДТА) было установлено, что продукт взаимодействия CoCl_2 и MnCl_2 с МЭА проявляет активность по отношению к блокированному ϵ -капролактамом диизоцианату, координационно связываясь с ним по амидной группе.

Оценивались вулканизационные характеристики резиновых смесей, а также физико-механические и адгезионные свойства вулканизатов на их основе. Во все резиновые смеси вводились 3 масс.ч. модификатора на основе БКТ.

Было исследовано влияние природы переходного металла, введенного в резиновые смеси в составе металлокомплексного БКТ (МКБКТ) на свойства их вулканизатов. Для этого БКТ модифицировали продуктами взаимодействия ряда хлоридов переходных металлов с МЭА. Испытания показали, что оптимальным комплексом физико-механических свойств обладают резины, содержащие в своем составе ионы Mn(II) и Co(II) . Использование же в дальнейших исследованиях в основном хлоридов кобальта обусловлено тем

обстоятельством, что ионы Co(II) входят в состав известных ингредиентов резиновых смесей и не проявляют себя в качестве активных инициаторов возникновения свободных радикалов.

Результаты испытаний прочностных свойств показали, что зависимость физико-механических свойств резин от концентрации хлоридов Mn(II) и Co(II) в БКТ носят экстремальный характер. Наилучшие свойства наблюдаются при содержании хлорида металлов в БКТ 0,2 масс.ч. (в резине 0,0003 масс.ч.).

Кроме того, представляло интерес исследовать влияние способа приготовления МКБКТ на комплекс физико-механических свойств резин. Для этого металлокомплекс вводили: на начальной стадии синтеза блокированного ϵ -капролактамом 2,4-толуилендиизоцианата (при этом металлокомплекс предварительно смешивался с ϵ -капролактамом); в процессе смешения ϵ -капролактама с ТДИ; на конечной стадии синтеза блокированных изоцианатов. Было установлено, что оптимальным комплексом физико-механических свойств обладают резиновые смеси, модифицированные металлкоординированными блокированными изоцианатами, полученными путем введения металлокомплекса в БКТ на начальной стадии его синтеза.

Измерения прочности связи полиамидного волокна с резиной на основе каучука СКИ-3, позволили установить, что вулканизаты резиновых смесей, содержащих БКТ и полученных без его использования, имеют практически одинаковые значения адгезионной прочности по Н-методу, которые составляют 73 Н. Использование же координационносвязанного БКТ приводит к увеличению прочности связи резины с полиамидным волокном до 94 Н. Так как известно, что за прочность связи с текстильным кордом отвечает взаимодействие изоцианатов с гидроксильными группами, находящимися на поверхности корда можно заключить, что металлокомплексная модификация БКТ облегчает процесс его диссоциации.

На модифицирующее действие металлокомплексного БКТ показывают и данные исследований вулканизационных характеристик резиновых смесей. Скорость вулканизации в главном периоде, резиновых смесей содержащих БКТ и МКБКТ, несколько уменьшается в сравнении со стандартной рецептурой, не содержащей БКТ, но продолжительность индукционного периода при этом не изменяется. Однако, заметно возрастает максимальный крутящий момент, при использовании МКБКТ. Это может быть связано с активирующим влиянием металлокомплекса на формирование вулканизационной сетки резин.

3.2. Система акриламид—2,4-толуилендиизоцианат— CoCl_2 — моноэтаноламин

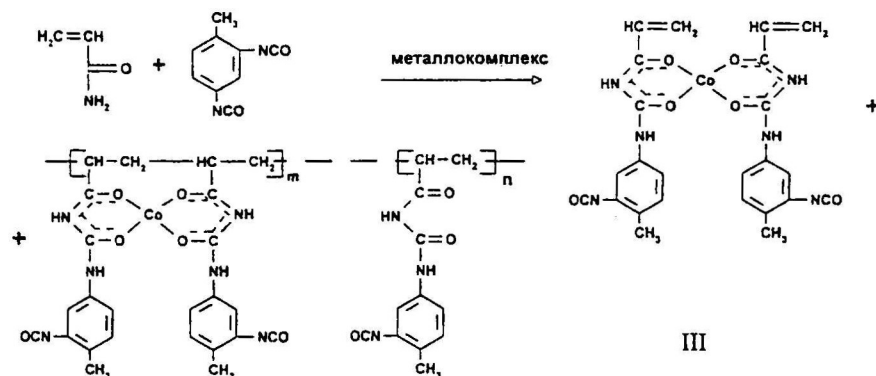
Получение аддукта на основе акриламида (АА) и ТДИ создало возможность в одном соединении сохранить реакционноспособные изоцианатные группы 2,4-толуилендиизоцианата орто-положения и двойные связи акриламида; при этом сконденсировать амидную и NCO -группу ТДИ пара-положения и осуществить координационное связывание продукта конденсации.

Исходными компонентами служили акриламид, ТДИ и металлокомплексная система на основе CoCl_2 и МЭА. Так как акриламид в расплаве способен к термополимеризации, сопровождающейся таким побочным процессом как реакция имидизации, при которой происходит сшивка образующихся макромолекул и выделение аммиака, а 2,4-толуиледиизоцианат участвовать в побочных процессах, а именно реагировать с водой, которая может содержаться как в акриламиде, так и в воздухе, наши исследования были направлены, прежде всего, на подбор тех реакционных условий, которые предотвращали бы указанные нежелательные химические взаимодействия.

Так, предотвратить расходование изоцианатных групп на реакцию с водой нам представилось возможным, используя в качестве инертной среды для проведения реакции нефтеполимерную смолу (НПС). Использование НПС в качестве инертной среды для получения аддукта преследовало две цели: во-первых, провести процесс взаимодействия по заданной нами схеме и, во-вторых, уменьшить число ингредиентов при получении резиновой смеси, где НПС используют в качестве пластификатора.

Были установлены те реакционные условия, при которых происходит ингибирование термополимеризации акриламида. Оказалось, что при низких концентрациях системы CoCl_2 -МЭА (0,5%) имеет место термополимеризация акриламида, протекающая без таких побочных процессов как реакция имидизации и выделение аммиака. А при высокой концентрации (>1,0%), напротив, полимеризация акриламида практически не идет.

С использованием методов ИК-спектроскопии, вискозиметрии и ДСК была установлена следующая схема взаимодействия акриламида с ТДИ под воздействием системы CoCl_2 -МЭА при высоком ее содержании:



Согласно приведенной схемы электронодонорные группы, входящие в состав аддукта АА и ТДИ, образуют при связывании с Co(II) устойчивые шестичленные циклы с одновременным вовлечением в координационное взаимодействие электронодонорных групп соседних молекул.

Соединения, полученные по схеме III в среде нефтеполимерной смолы, были использованы в качестве ингредиентов резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30-АРКМ. В целом наблюдается увеличение показателей прочности на разрыв, раздир, начальный модуль при растяжении на 300%. Причем, зависимость этих показателей от концентрации хлорида металла носит экстремальный характер. Наилучшие свойства наблюдаются при содержании CoCl_2 в резиновой смеси в диапазоне от 0,03 до 0,045 масс.ч.

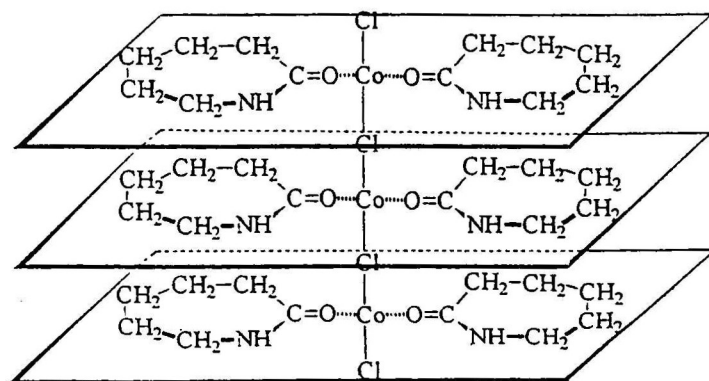
Наличие в аддукте свободных изоцианатных групп приводит к увеличению прочности связи вулканизатов резиновых смесей, с полиамидным волокном, измеренным по Н-методу со 110 Н до 157 Н.

3.3. Система ϵ -капролактама— $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$ —моноэтаноламин

Использование ϵ -капролактама в качестве модельного соединения при исследовании комплексобразования в системе CoCl_2 – МЭА – БКТ позволило обнаружить определенные закономерности. Так, оказалось, что введение комплексных соединений на основе $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$ и МЭА в расплав ϵ -капролактама приводит к помутнению самого расплава и повышению вязкости раствора продукта протекающего здесь взаимодействия. При рассмотрении мутного расплава на поляризационном микроскопе нами было обнаружено свечение и характерный рисунок присущий жидким кристаллам со смектической текстурой.

Для установления строения соединений, образующихся при взаимодействии CoCl_2 с ϵ -капролактамом и исследования особенностей формирования мезофазы были использованы методы: дифференциально-сканирующей калориметрии, вискозиметрии, ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и поляризационной микроскопии.

Было установлено, что ϵ -капролактама взаимодействует с системой CoCl_2 -МЭА с образованием комплексных соединений следующего строения:



Для подтверждения формирования ЖК фазы в этой системе, кроме использованной поляризационной микроскопии и метода ДСК, были дополнительно проведены электрофизические исследования, в ходе которых обнаружены характерные особенности температурной зависимости электропроводности в системах ϵ -капролактam- CoCl_2 -МЭА и ϵ -капролактam- MnCl_2 -МЭА. На обеих кривых наблюдается температурный гистерезис (рис. 1 и 2). На кривых можно наблюдать три участка, которые могут соответствовать кристаллическому (К), жидкокристаллическому (S) и изотропному (I) состояниям вещества.

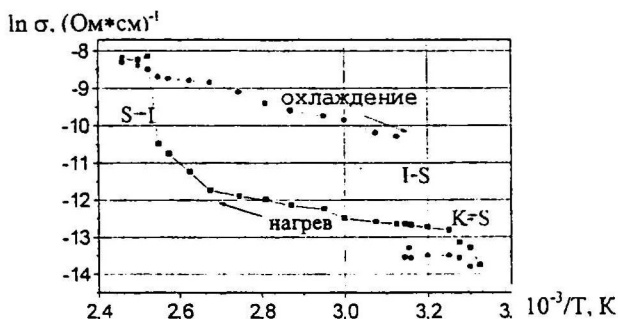


Рисунок 1. Температурная зависимость электропроводности для системы ϵ -капролактam- MnCl_2 -МЭА

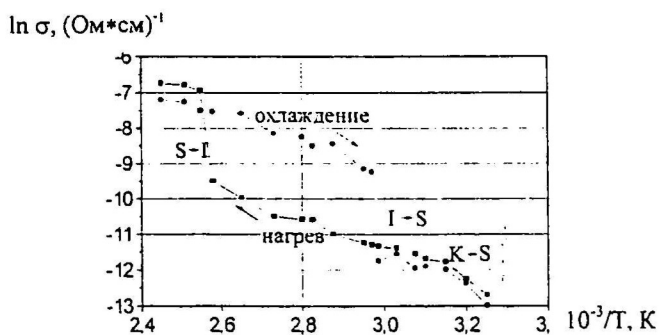


Рисунок 2. Температурная зависимость электропроводности для системы ϵ -капролактam- CoCl_2 -МЭА

Значения энергии активации, а также температуры фазовых переходов и пределы значений электропроводности приведены в таблице 1.

Таблица. 1.

Значения температур фазовых переходов, энергий активации и электропроводности для исследованных соединений

Система	CoCl ₂ -МЭА— ε-капролактам	MnCl ₂ -МЭА— ε-капролактам
K→S, T°С	55	57
S→I, T°С	116	115
I→S, T°С	65	45
E _a (эВ), (для K)	1,06	1,29
E _a (эВ), (для S)	0,43	0,14
E _a (эВ), (для I)	0,38	0,24
σI/σS	15	23
Δσ, (Ом*см) ⁻¹	8,35*10 ⁻⁷ ÷1,00*10 ⁻³	1,21*10 ⁻⁶ ÷2,75*10 ⁻⁴

Хотя ход температурных зависимостей наших образцов и величина E_a схожи со значениями, указанными в литературе для других систем при подобных исследованиях, можно выделить несколько моментов, характерных для синтезированных веществ: значения энергии активации высокочастотной и статической электропроводности в изотропной фазе практически совпадают; температурный интервал существования мезофаз достаточно большой (для системы с MnCl₂ равен 70°С); сама величина электропроводности на несколько порядков больше описанных в литературе (до 10⁻³ Ом⁻¹см⁻¹ в изотропной фазе); большой температурный гистерезис, т.е. при охлаждении образца наблюдается довольно узкий температурный интервал существования мезоморфной фазы.

Измерения ДСК проведены до соответствующих переходов S→I. Значения температур переходов в изотропную жидкость, кроме наблюдаемых в поляризационный микроскоп, были установлены как по соответствующим скачкам кривых температурной зависимости электропроводности, так и по кривым ДСК. Они составляют 116-120°С для системы CoCl₂-МЭА-ε-капролактам и 115-119°С для системы MnCl₂-МЭА-ε-капролактам.

Вольтамперные характеристики, измеренные на свежеприготовленных образцах, линейны при малых напряженностях поля, а при полях E>4*10³ В/см становятся сублинейными вплоть до насыщения. Более того, при фиксированном напряжении ток уменьшался со временем. Такое явление известно для жидких кристаллов и для других систем с ионной проводимостью и связывается с электрохимической очисткой от примесных-ионов. После выдержки в течение 30 минут в максимальном поле 2*10⁴ В/см ток через образец уменьшался и переставал зависеть от времени. По-видимому, после электрохимической очистки от примесных ионов, вольтамперная

характеристика образцов сформирована в основном электронной компонентой тока.

Полученные результаты не противоречат известным исследованиям жидких кристаллов электрофизическими методами, согласно которым наблюдалось скачкообразное изменение электропроводности в области перехода: изотропная фаза – мезофаза. В литературе описываются скачкообразные изменения электропроводности при фазовом переходе $S \rightarrow K$ и $K \rightarrow S$, а при фазовом переходе $I \rightarrow S$ в форме перегиба кривой «вздутия», а так же огромный пик при переходе $K \rightarrow S$.

Таблица 2.

Свойства обкладочных резиновых смесей и их вулканизатов

Показатель		Модификаторы мас.ч. на 100 мас.ч. каучука				
		—	РУ	ЖК(Сo),	ЖК(Сo),	ЖК(Сo),
—		—	2,0	0,1	0,2	0,25
$f_{100\%}$, МПа		3,7	5,2	4,5	4,8	4,5
$f_{200\%}$, МПа		7,1	9,6	9,3	9,6	10,4
$f_{300\%}$, МПа		11,3	13,1	14,6	15,6	14,6
$f_{\text{разр.}}$, МПа		13,0	17,5	20,3	20,7	16,3
$\sigma_{\text{раздир.}}$, кН/м		74,6	109,1	93,1	111,1	81,9
$E_{\text{разр.}}$, %		380	370	430	420	340
θ , %		30	16	20	20	30
Эластичность по отскоку, %		32	32	36	38	32
Прочность связи резины с кордом по Н-методу, Н	23КНТС	126	144	160	140	145
	Латунь	84	206	84	43	88
Коэффициент теплового старения по $f_{\text{разр.}}$ ($120^{\circ}\text{C} \cdot 12\text{ч}$)		0,57	0,61	0,64	0,62	0,66
$M_{\text{мин.}}$, Н*м		48	34	—	54	—
t_s , мин		3,5	3,0	—	3,3	—
$M_{\text{макс.}}$, Н*м		72	70	—	84	—
$t_{C(90)}$, мин		11,2	12,5	—	10,5	—
V_C , %/мин		13,1	10,5	—	13,7	—
Примечание. Содержание ингредиентов в резиновых смесях (мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3): Сера-3,1; Сульфенамид Ц- 0,7; Фталевый ангидрид- 0,5; Стеариновая кислота- 2,0; Оксид цинка- 5,0; Тех. Углерод П-234- 55,0; 4010NA- 1,0; БС-100- 5,0; НПС- 2,5; Рубракс- 4,0; Канифоль- 2,0. Режим вулканизации 151°C , 15 мин.						

Система $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$ —МЭА—ε-капролактam (в дальнейшем ЖК(Со)) вводилась как в резиновые смеси, так и в уретанобразующие системы. В таблице 2 приведены параметры кинетики изотермической вулканизации резиновых смесей, полученные на вибрационном реометре "Monsanto" ($T=151^\circ\text{C}$).

Из таблицы 2 видно, что металлокомплекс практически не оказывает влияние на продолжительность индукционного периода (t_s). Продолжительность главного периода вулканизации (соответствует разнице между оптимальным временем вулканизации ($t_{c(90)}$) и временем начала вулканизации(t_s)), как по сравнению с контрольным образцом, так и образцом содержащим модификатор РУ, несколько уменьшается и, как следствие, увеличивается условная скорость вулканизации (V_c). Максимальный крутящий момент ($M_{\text{макс}}$) значительно возрастает, что может указывать на возникновение дополнительных взаимодействий между макромолекулами каучука за счет модифицирующего действия ЖК(Со).

В таблице 2 представлены также физико-механические свойства вулканизатов обкладочных резиновых смесей. ЖК(Со), аналогично аддукту АА и ТДИ, вводился в резиновую смесь в составе НПС, содержание ЖК(Со) изменялось. Согласно данных таблицы 2 происходит заметное улучшение прочностных свойств уже при очень низком содержании металлокомплексного модификатора, которое составляет 0,1-0,2 масс.ч. (или $\approx 0,01$ масс.ч. в пересчете на CoCl_2). Следует отметить, что наблюдаемое увеличение физико-механических свойств достаточно велико, если учитывать микроскопичность количества используемой модифицирующей системы.

Для того, чтобы объяснить механизм модифицирующего действия ЖК(Со) были получены полиуретаны в которые на последней стадии синтеза вводился ЖК(Со). Оказалось, что так же, как и в случае модифицированных ЖК(Со) вулканизатов резиновых смесей наблюдается экстремальный рост физико-механических свойств от концентрации ЖК(Со). При этом, наиболее высоких значений прочностные показатели достигаются при очень низком содержании CoCl_2 . В случае полиуретанов оптимальное содержание CoCl_2 составляет 0,15%.

Общность закономерностей в изменении физико-механических свойств у модифицированных ЖК(Со) полиуретанов, характерной особенностью которых является наличие в составе макромолекул полярных электронодонорных групп, и вулканизатов резиновых смесей, получаемых на основе углеводородных каучуков, позволяет сделать следующий вывод. Механизм модифицирующего действия ЖК(Со) основан на координационном связывании полярных групп, входящих в химическую структуру полимера. В случае резиновых смесей полярные группы поставляются за счет ингредиентов, прививающихся к макромолекуле каучука в процессе вулканизации. За счет большого радиуса ионов кобальта, его высокого координационного числа и наличия в составе ЖК(Со) лабильных хлоридных мостиков оказывается возможным возникновение дополнительного взаимодействия между

полярными группами входящими в состав привитых ингредиентов за счет их координационного связывания с ионами Co(II) . В результате происходит значительное повышение когезии между макромолекулами каучука. Для доказательства возможности координационного связывания электронодонорных групп, входящих в химическую структуру таких ингредиентов резиновых смесей как N-нитрозодифениламин и стеариновая кислота был использован метод ИК-спектроскопии. Было показано, что взаимодействие N-нитрозодифениламина с ЖК(Со) приводит к смещению полосы 1600 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям нитрогруппы до 1586 см^{-1} , а при взаимодействии с ЖК(Со) стеариновой кислоты полоса 1705 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбонила карбоксильной группы расщепляется с появлением плеча в более низкочастотной области (1650 см^{-1}). Наблюдаемое смещение полос соответствующих колебаниям как $\text{N}\rightarrow\text{O}$, так и $\text{C}=\text{O}$ групп в более низкочастотную область, как правило, обусловлены их координационным связыванием.

Высказанное мнение о природе модифицирующего действия ЖК(Со) позволило предположить возможность замены известных модификаторов резиновых смесей влияющих как на повышение когезионной прочности каучука, так и адгезии вулканизатов к армирующим материалам. В этом качестве нами был выбран модификатор РУ (продукт взаимодействия резорцина с гексаметилентетрамином).

В таблице 2 представлены результаты физико-механических испытаний резиновых смесей, где использовались рецептуры, содержащие РУ. В опытных образцах РУ заменялся на ЖК(Со). Согласно результатам физико-механических испытаний представленных в таблице 2, физико-механические свойства резин, модифицированных ЖК(Со) близки по своим значениям к свойствам резин, модифицированных РУ. При этом улучшается адгезия по Н-методу к полиамидному корду (23 КНТС), однако адгезия к латунному корду значительно ниже образца, модифицированного РУ. Последнее обстоятельство только доказывает причастность к усилению свойств возникновение дополнительных координационных связей как между макромолекулами, так и между макромолекулами и материалом корда содержащего полярные группы

Выводы

1. Показана способность полиядерных комплексов на основе хлоридов Co(II) , Mn(II) и моноэтаноламина оказывать структурирующее действие на потенциальные модификаторы полимерных композиций за счет координационного связывания их по амидным группам.
2. Установлены реакционные условия получения координационно-связанных аддуктов акриламида и 2,4-толуилендиизоцианата, при которых бы сохранялись свободные изоцианатные группы ТДИ и способность двойных связей акриламида прививаться к ненасыщенным макромолекулам каучука и,

таким образом, появлялась возможность повышению его когезионной прочности.

3. Путем взаимодействия хлорида кобальта, моноэтаноламина и ϵ -капролактама получены координационные соединения, проявляющие жидкокристаллические свойства; установлено строение этих соединений и принцип формирования упорядоченной структуры.

4. Изучены электрофизические свойства полученных жидкокристаллических систем. Установлено, что фазовые переходы кристаллическая фаза — жидкий кристалл — изотропная жидкость проявляются на температурной зависимости электропроводности в виде излома или резкого скачка, а механизм переноса заряда в образцах носит перескоковый электронный характер.

5. Установлена способность координационных соединений на основе хлорида кобальта, моноэтаноламина и ϵ -капролактама улучшать физико-механические свойства и адгезионную прочность к текстильному корду вулканизатов резиновых смесей при использовании их микроколичеств в качестве модификатора.

6. Показано, что химическая модификация резиновых смесей координационными соединениями на основе $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$, моноэтаноламина и ϵ -капролактама осуществляется за счет повышения когезии между макромолекулами в результате координационного связывания полярных групп, входящих в химическую структуру полимеров.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Муртазина Э.Р., Хайрутдинов А.Р., Рахматуллина А.П., Давлетбаева И.М. Синтез полиуретанов на основе толуилендиизоцианата блокированного ϵ -капролактама // Восьмая Межд. Конф. Молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань, 1996. С. 93.
2. Давлетбаева И.М., Исмагилова А.И., Тютко К.А., Хайрутдинов А.Р. Исследование мезоморфного поведения металлкоординированных производных ароматических изоцианатов // Шестая Межд. Конф. По химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1997. С. 56.
3. Давлетбаева И.М., Парфенов В.В., Хайрутдинов А.Р., Сатдарова Н.М. Электрофизические свойства мезогенных комплексов на основе низкомолекулярных полиамидов. // Шестая Межд. Конф. По химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1997. С. 105.
4. Давлетбаева И.М., Хайрутдинов А.Р., Насыбуллина Л.А. Модификация резиновых смесей металлкоординированными олигомерами, содержащими полярные группы. // Шестая Российская научн.-практ. конференция резинщиков. Москва, 1999. С. 132.
5. Давлетбаева И.М., Аюпов М.И., Хайрутдинов А.Р., Екимова Э.О. Наполнение комплексными соединениями кобальта нефтеполимерные смолы в

2-00

качестве ингредиентов резиновых смесей.// Седьмая научн.-практ. конференция резинщиков. Москва, 2000, С.183-184.

6. Давлетбаева И.М., Аюпов М.И., Хайрутдинов А.Р., Екимова Э.О. Использование нефтеполимерной смолы в качестве среды для получения металлокомплексных модификаторов резиновых смесей.// Научная сессия КГТУ. Казань, 2000. С.53.

7. Давлетбаева И.М., Хайрутдинов А.Р., Насыбуллина Л.А., Крикуненко О.В. Координационные соединения аддуктов акриламида и 2,4-толуилендиизоцианата в качестве модификаторов резиновых смесей.// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2000, Т.43, №4, С.120-123.

8. Давлетбаева И.М., Хайрутдинов А.Р., Былинкин Р.А., Парфенов В.В. Электрофизические свойства координационных соединений на основе хлоридов кобальта (II), марганца (II) и ϵ -капролактама.// Депонировано в ВИНТИ, г.Москва, №1901-В00 от 07.07.2000 г.

Соискатель



А.Р.Хайрутдинов

Заказ № 276

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г.Казань. ул.К.Маркса. 68